

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-333528

(43)Date of publication of application : 17.12.1996

(51)Int.Cl.

C09D 5/44

B05D 1/36

C08G 18/58

C08G 18/70

C08G 59/14

(21)Application number : 07-168235

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 08.06.1995

(72)Inventor : YOSHIDA TATSUO
SHIRAKAWA SHINSUKE
MURAKAMI RYOICHI

(54) DOUBLE LAYERED MEMBRANE-FORMING CATIONIC ELECTRODEPOSITION COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a cationic electrodeposition coating composition capable of separating into two layers so as to form a layer rich in an epoxy-based cationic resin excellent in corrosion resistance to the side of a metal substrate and another layer rich in an acryl-based cationic resin excellent in weather resistance to the surface side.

CONSTITUTION: This double layered membrane forming cationic electrodeposition coating composition is obtained by dispersing (a) an amine modified epoxy-based cationic resin, (b) a self cross-linking acryl-based cationic resin having 100-200 hydroxyl value obtained by adding a half blocked diisocyanate to a cationic acrylic resin having a lower solubility parameter by at least 0.5 than that of the amine modified epoxy-based cationic resin, and (c) a blocked polyisocyanate curing agent into an aqueous medium containing a neutralizing agent.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) Amine denaturation epoxy system cation resin, A half block diisocyanate compound is added to the cationic acrylic resin which has a low soluble parameter. (b) -- said amine denaturation epoxy system cation resin -- at least 0.5 -- The self-cross-linking acrylic cation resin of the hydroxyl value 100-200 which introduced the block isocyanate radical, And the cation electrodeposition paint constituent which comes to distribute (c) block poly isocyanate curing agent in the aqueous medium containing a neutralizer, and is characterized by the solid content weight ratios of the aforementioned (a) component and the (b) component being 80:20-30:70.

[Claim 2] The aforementioned (b) component is installation of the amino group by the ring breakage of the oxirane ring according to the (i) amine to oxirane ring content acrylic resin, and (ii). Constituent of claim 1 which is self-cross-linking acrylic cation resin obtained by introducing the block isocyanate radical by the addition reaction with a half block isocyanate compound in order of arbitration.

[Claim 3] The aforementioned (b) component is the constituent of claim 1 which is self-cross-linking acrylic cation resin which adds a block isocyanate radical to the acrylic resin containing an amino-group content acrylic monomer and a hydroxyl content acrylic monomer by the reaction with a half block isocyanate compound, and is obtained.

[Claim 4] Claim 1 which is by 10 thru/or 100 weight ***** by making per sum total solid content 100 weight section of the aforementioned (a) component and the (b) component, and the (c) component into solid content thru/or one constituent of 3.

[Claim 5] The method of application characterized by painting a solvent form coating, powder coatings, or a water paint for claim 1 thru/or one electrodeposition paint constituent of 4 on [paint and after carrying out printing] it, and baking on a coated object.

[Claim 6] The method of application characterized by painting a solvent form coating, powder coatings, or a water paint by the wet-on sentiment on it, and burning the whole to coincidence after painting claim 1 thru/or one electrodeposition paint constituent of 4 to a coated object.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001] Background this invention of this invention relates to a cation electrodeposition paint constituent, especially the cation electrodeposition paint constituent excellent in corrosion resistance and weatherability.

[0002] Since an amine modified epoxy resin, amine denaturation acrylic resin, etc. are known, among those an amine modified epoxy resin is excellent in corrosion resistance as base resin used for a cation electrodeposition paint and amine denaturation acrylic

resin is excellent in weatherability, according to the application as which these engine performance is required, it is used properly. Since the base resin which was independently excellent in both engine performance was not known, there was no other way but an epoxy system and acrylic to cation use [as which both corrosion resistance and weatherability are required] them. However, the corrosion resistance of a blend system and weatherability uniform with a natural thing are less than the case where epoxy system cation resin and acrylic cation resin are used independently, respectively.

[0003] Then, the blend constituent divided into a bilayer is proposed so that the layer which is rich in the epoxy system cation resin which was excellent in corrosion resistance at the metal base side at the time of with electropainting afterbaking may be formed and the layer which is rich in the acrylic cation resin which was excellent in weatherability at the front-face side may be formed. Such epoxy / an acrylic blend system cation electrodeposition paint constituent are indicated by the following precedence reference.

[0004] JP,62-174277,A JP,63-51470,A JP,2-33069,A JP,2-160876,A [0005] The acrylic cation resin blended with epoxy system cation resin in these advanced technology is nonself cross-linking or nonionic. Since these blend systems construct a bridge and are hardened by the block poly isocyanate which shifts to the layer which is rich in an epoxy resin mostly relatively when it separates into a bilayer, if acrylic resin is not self-cross-linking, the crosslinking density of the layer which is rich in acrylic resin will tend to become dissatisfied. Therefore, when a solvent mold coating is finished on an electrodeposited paint film, an electrodeposited paint film is invaded by the solvent contained in top coat, and paint finishing which has the outstanding appearance is not acquired.

[0006] If it is in the system which blended nonionic acrylic resin, since acrylic resin itself does not have a charge, sufficient amount to obtain satisfactory weatherability cannot be blended.

[0007] Generally, since these epoxy / acrylic blend system cation electrodeposition paint is used for two quart finishing to which direct finishing coat is given mainly on the under coat of an electrodeposition paint layer, its adhesion with finishing coat is important. However, the adhesion of the engine performance divided into the bilayer to which a blend is rich in each component, and the finishing coat of the surface layer which is rich in the separated acrylic component can be easily incompatible. As for the epoxy / acrylic blend system of the advanced technology, neither has solved this problem.

[0008] The indication of this invention, therefore the technical problem of this invention are canceling thru/or mitigating the fault of the epoxy / acrylic blend system cation electrodeposition paint constituent by the advanced technology.

[0009] For this reason, this invention offers the cation electrodeposition paint constituent which comes to distribute (a) amine denaturation epoxy system cation resin, (b) self-cross-linking acrylic cation resin, and (c) block poly isocyanate curing agent in the aqueous medium containing a neutralizer. According to this invention, said self-cross-linking acrylic cation resin can be obtained by introducing a block isocyanate radical by the addition reaction with a half block diisocyanate compound to cationic acrylic resin.

[0010] the cationic acrylic resin which is start resin of the (b) component according to this invention -- the epoxy system cation resin of the aforementioned (a) component -- at least 0.5 -- it has a soluble 0.5 - 2.0 low parameter (SP) value preferably. The engine performance which this divides into the bilayer to which the blend system of the (a)

component and the (b) component is rich in each component increases.

[0011] Furthermore, according to this invention, the resin of the aforementioned (b) component has the hydroxyl value of 100-200. Thereby, the adhesion to the top coat of the engine performance divided into the bilayer to which a paint film is rich in the (a) component and the (b) component, and the surface layer which is rich in the separated (b) component becomes compatible. It is useful to furthermore the comparatively high hydroxyl value of this resin raising the crosslinking density of the surface layer which offers the point with a block poly isocyanate curing agent constructing a bridge, and is rich in the (b) component combining grant of self-cross-linking.

[0012] The constituent of this invention is a solid content weight ratio, and contains the epoxy system cation resin of the (a) component, and the self-cross-linking acrylic cation resin of the (b) component at a rate of the former 80 - the 30-pair latters 20-70. Whenever [sufficient hardening / to which this means that it is possible to blend the (b) component at a rate in which the (b) component itself has a charge required for electrodeposition, and weatherability is satisfied since it is self-cross-linking, and an appearance does not fall by finishing in that case] is obtained.

[0013] (Explanation a) component amine denaturation epoxy system cation resin of a desirable embodiment is common knowledge in the field of a cation electrodeposition paint. Generally, these carry out ring breakage of the epoxy ring of resin which has two or more epoxy groups to intramolecular by the reaction with the 1st class amine, secondary amine, or tertiary amine acid chloride, and are manufactured. The example of a type of start resin is a polyphenol poly glycidyl ether mold epoxy resin which is a resultant with the epichlorohydrin of polycyclic type phenolic compounds, such as bisphenol A, Bisphenol F, Bisphenol S, a phenol novolak, and a cresol novolak.

[0014] Before the ring opening reaction of the epoxy ring by the amine, using the polyester polyol of two organic functions, polyether polyol, bisphenols, 2 basicity carboxylic acid, etc., chain extension of the start resin can be carried out, and it can be used. Moreover, after making a reaction with the bis-urethane obtained by blocking a diisocyanate compound, direct, or it with lower alcohol, such as a methanol and ethanol, generate an oxazolidone ring content epoxy resin, you may make it react with amines. Refer to these people's JP,5-306327,A. Moreover, a mono-hydroxy compound like 2-ethylhexanol, nonyl phenol, the ethylene glycol mono--2-ethylhexyl ether, and the propylene glycol mono--2-ethylhexyl ether can also be added and used for start resin to some epoxy rings before a reaction with an amine for the purpose of accommodation of molecular weight or the amine equivalent, the improvement of heat flow nature, etc.

[0015] Next, the starting material containing the resin which denaturalized with chain extension and/or a mono-hydroxy compound carries out ring breakage of the epoxy ring by the reaction with an amine, and the amino group is introduced. The example of the amine which can be used is the 1st class, such as a butylamine, an octyl amine, diethylamine, dibutyl amine, a methylbutyl amine, monoethanolamine, diethanolamine, N-methylethanol amine, triethylamine acid chloride, and N,N-dimethylethanolamine acid chloride, the 2nd class, or tertiary amine acid chloride. The 1st class amino-group content secondary amine of a ketimine block like aminoethylethanolamine methyl isobutyl ketimine is also often used. These amines must be made to react with the equivalent at least to an epoxy ring so that ring breakage of all of the epoxy rings which remain may be carried out.

[0016] (b) Component cationic acrylic resin can be built according to the ring-opening addition reaction of the acrylic copolymer and amine which contain two or more oxirane ring and two or more hydroxy groups in intramolecular. Such an acrylic polymer is obtained by copolymerizing the addition reaction product of the 2-hydroxyethyl (meta) acrylate and the caprolactone which are known as 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, (i) glycidyl (meta) acrylate, and (ii) hydroxyl content acrylic monomer, for example, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, the plaque cel FA, and FM series, other (iii) acrylic, and/or a non-acrylic monomer. Other acrylic and the example of a non-acrylic monomer Methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, n-propyl (meta) acrylate, Isopropyl (meta) acrylate, n-butyl (meta) acrylate, Isobutyl (meta) acrylate, t-butyl (meta) acrylate, They are cyclohexyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, lauryl (meta) acrylate, styrene, vinyltoluene, alpha methyl styrene, acrylonitrile (meta), acrylamide (meta), vinyl acetate, etc.

[0017] This oxy-ring content acrylic resin carries out ring breakage of the oxirane ring of an epoxy resin by the amine, completely the same with introducing a cationic radical and manufacturing the (a) component, by the reaction with the 1st class amine, secondary amine, or tertiary amine acid chloride, can carry out ring breakage of all of those oxirane rings, and can use them as cationic acrylic resin.

[0018] Direct cationic acrylic resin can be built by copolymerizing the acrylic monomer which has an amino group with other monomers as other approaches. In this case, amino-group content acrylic monomers, such as N and N-dimethylaminoethyl (meta) acrylate, N, and N-G t-butylamino ethyl (meta) acrylate, are used instead of the glycidyl (meta) acrylate previously used for manufacture of oxirane ring content acrylic resin, and cationic acrylic resin is directly obtained by copolymerizing this with a hydroxyl content acrylic monomer and other acrylic, and/or a non-acrylic monomer.

[0019] As for cationic acrylic resin, the number average molecular weight of a polymer is obtained 1,000-20,000, and by copolymerizing said monomer with a conventional method so that it may become within the limits of 2,000-10,000 preferably.

[0020] cationic acrylic resin -- SP value of the (a) component -- at least 0.5 -- desirable -- 0.5-2.0 -- it must have low SP value. SP value of a copolymer can be calculated by count based on SP value of the homopolymer of a configuration monomer, and the weight fraction of each configuration monomer in monomer mixture. Therefore, if SP value of the (a) component to be used is got to know by observation, it is possible to design the cationic acrylic resin which has desired SP value. SP value is an index which shows the polarity of resin, for example, can be measured using water and the turbidimetry by hexane titration. What is necessary is for the carbon number of alkyl groups, such as a monomer with SP value of a homopolymer low as a copolymerization monomer, for example, t-butyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, lauryl (meta) acrylate, and stearyl (meta) acrylate, to use four or more alkyl (meta) acrylate, and just to design SP value of resin in the request range, since it is necessary to design this resin so that it may have low SP value relatively. in order for the constituent of this invention to separate into a bilayer -- SP value of this resin -- SP value of the (a) component -- at least 0.5 -- it must be low. However, since finishing adhesion will also fall if the difference of SP value is not much large, as for the difference, it is desirable not to surpass 2.0.

[0021] As for the cationic acrylic resin obtained in this way, a block isocyanate radical is introduced by the addition reaction with a half block diisocyanate compound. Half block

diisocyanate blocks one isocyanate radical of a diisocyanate compound by the well-known block agent. As a diisocyanate compound, aliphatic series and alicyclic group diisocyanate, such as aromatic series diisocyanate [, such as - diphenylmethane diisocyanate (MDI) and xylylene diisocyanate (XDI),], hexamethylene di-isocyanate (HMDI), isophorone diisocyanate (IPDI), and tolylene diisocyanate (TDI), 4, 4', 4'-methylenebis (cyclohexyl isocyanate) and trimethyl hexamethylene di-isocyanate, can be used.

[0022] The block agent which can be used is well known for this field, and has lactams [, such as an oxime; caprolactam,], such as phenols; dimethyl ketoxime, such as fatty alcohol; phenols, such as n-butanol, 2-ethylhexanol, ethylene glycol monobutyl ether, and a cyclohexanol, a nitrophenol, cresol, and nonyl phenol, methylethyl ketoxime, and methyl isobutyl ketoxime. Even if there is little half block diisocyanate per cationic acrylic resin 1 molecule, it is made to add one molecule.

[0023] When leaving the oxirane ring content acrylic resin described previously and manufacturing the (b) component, installation of a cationic radical and installation of a block isocyanate radical can introduce a block isocyanate radical into a reverse order, i.e., the point, and can also introduce a cationic radical after that.

[0024] (b) The range of a component of hydroxyl value must be 100-200. Count can design this beforehand from the weight fraction of the hydroxyl content monomer in monomer mixture. If hydroxyl value does not arrive at this range, and finishing adhesion is dissatisfied and exceeds this range on the contrary, a water resisting property will become dissatisfied.

[0025] In a cation electrodeposition paint constituent including the epoxy / acrylic cation resin blend by the advanced technology quoted previously, the cationic acrylic resin which introduced the cationic radical and added half block isocyanate is not blended. Since the (b) component of this invention is self-cross-linking, and hardening of the acrylic resin surface layer after separating into a bilayer is performed to satisfaction and it has a charge required for electrodeposition in itself, it becomes possible to blend at a high rate from which satisfactory weatherability is obtained.

[0026] (c) In the component coating field, the block poly cyanate compound is widely used as an external cross linking agent. These block a poly isocyanate compound of three or more organic functions not only like the diisocyanate compound previously described about the half block isocyanate compound but those trimethylol propane adducts and a trimer by the well-known block agent described previously. However, unlike half block diisocyanate, all isocyanate radicals must be blocked.

[0027] The coating constituent of coating constituent this invention is good to include the (a) component and the (b) component at a rate of 80:20 thru/or 30:70 by the solid content weight ratio. The good balance of corrosion resistance and weatherability is attained in this range. The (a) component and the (b) component may be distributed or emulsified in the aqueous medium which contains a neutralizer separately with the (c) component, and coating-ization may blend them after that, or may distribute or emulsify them in the aqueous medium which contains a neutralizer for the (a) component, the (b) component, and the (c) component at coincidence.

[0028] Neutralizers are an inorganic acid or organic acids, such as a hydrochloric acid, a nitric acid, a phosphoric acid, a formic acid, an acetic acid, a lactic acid, sulfamic acid, and an acetyl glycine. An aqueous medium is the mixture of water, water, and an organic

solvent. As an example of the solvent which can be used, hydrocarbons (for example, a xylene or toluene) alcohols (for example, methyl alcohol and n-butyl alcohol --) Isopropyl alcohol, 2-ethylhexyl alcohol, ethylene glycol, propylene glycol and ether (for example, ethylene glycol monoethyl ether --) Ethylene glycol monobutyl ether, the ethylene glycol mono-hexyl ether, The propylene glycol monoethyl ether, 3-methyl-3-methoxybutanol, Diethylene glycol monoethyl ether, the diethylene-glycol monobutyl ether, ketones (for example, methyl isobutyl ketone, a cyclohexanone, and an isophorone --) An acetylacetone, ester (for example, ethylene glycol monoethyl ether acetate, ethylene-glycol-monobutyl-ether acetate), or those mixture are mentioned.

[0029] If the amount of a block poly isocyanate curing agent is not enough to give a good hardening paint film in response to the time of hardening with the functional group of the hydroxyl in resin, it will not become, but generally per [10] sum total solid content 100 weight section of the (a) component and the (b) component - the 100 weight sections are used. The amount of a neutralizer is an amount which is sufficient for neutralizing [of the amino group in resin] 30 - 60% preferably at least 20%.

[0030] A coating can include an urethane cleavage catalyst like dibutyltin dilaurate and acetic-acid tin. 0.1 - 5% of the weight of the block poly isocyanate curing agent of the amount is usual.

[0031] A coating can contain additives for coatings of common use, such as a surfactant besides extenders, such as rust preventive pigments, such as color pigments, such as a titanium dioxide, carbon black, and red ocher, a basic lead silicate, and molybdophosphoric acid aluminum, a kaolin, clay, and talc, an antioxidant, and an ultraviolet ray absorbent, further.

[0032] Electrodeposition adjusts the nonvolatile matter of a coating to about 15 - 25%, uses a coated object as cathode, on condition that 15-35 degrees C of bath temperature, and the load electrical potential differences 100-400V, 10-50 micrometers of desiccation thickness, can be preferably electrodeposited in 20-40 micrometers, and can be performed 100-200 degrees C after that by baking for 10 - 30 minutes at 140-180 degrees C preferably. Two quart finishing excellent in adhesion and an appearance is acquired by finishing on an electrodeposited paint film after that, and baking with a conventional method. Although this approach is the two quart 2 BEKU method of application, the two quart 1 BEKU method of application which paints top coat by the wet-on sentiment on the electrodeposited paint film in front of printing, and burns both to coincidence is also possible.

[0033] The amino plast hardening mold coating which can use the usual top coat as top coat, for example, consists of combination of acrylic resin, an alkyd resin or polyester resin, and melamine resin, an acid-epoxy hardening mold coating, a 1 liquid type urethane coating, a silanol hardening mold coating, etc. are used. Any of a solvent form, an aquosity form, or a fine-particles form are sufficient as the gestalt of a coating. Moreover, before painting top coat, the coating for giving the chipping-proof engine performance etc. if needed may be painted beforehand.

[0034] The example of manufacture, an example, and the example of a comparison illustrate this invention to below. Unless the section and % mention specially in these, it is based on weight criteria.

[0035] The methyl-isobutyl-ketone 187.2 section and the hexamethylene di-isocyanate 168 section were taught to 5 opening flask equipped with example of manufacture 1

reflux condenser, the agitator, and the dropping funnel, and heating maintenance was carried out under nitrogen-gas-atmosphere mind at 50 degrees C. Added the dibutyltin dilaurate 0.5 section to this, the methylethyl ketoxime 113.1 section was dropped over about 30 minutes from the dropping funnel, and it was made to react at this temperature after dropping termination for about 1 hour, and cooled, and the half block diisocyanate solution of the NCO equivalent 402 was obtained. 60% [0036] of solid content The hexa methine diisocyanate trimer (coronate EH) 199.1 section and the methyl-isobutyl-ketone 31.6 section were taught to 5 opening flask equipped with example of manufacture 2 reflux condenser, an agitator, a dropping funnel, and nitrogen installation tubing, and heating maintenance was carried out under nitrogen-gas-atmosphere mind at 40 degrees C. The dibutyltin dilaurate 0.2 section is added to this, and the methylethyl ketoxime 87.0 section is further dropped at it over [dropping funnel] 2 hours, and it was made to react at 70 degrees C until the peak of an isocyanate radical disappeared by the IR spectrum after dropping termination. The after [reaction termination] methyl-isobutyl-ketone 38.1 section and the butanol 1.6 section were added, it cooled, and the block poly isocyanate curing agent of 80% of solid content was obtained.

[0037] The methyl-isobutyl-ketone 56.3 section is taught to 5 opening flask equipped with example of manufacture 3 reflux condenser, an agitator, a dropping funnel, and nitrogen installation tubing, and heating maintenance is carried out under nitrogen-gas-atmosphere mind at 115 degrees C. The mixture of the glycidyl methacrylate 16.0 section, the 2-hydroxyethyl methacrylate 4.2 section, the 2-hydroxypropyl methacrylate 14.8 section, the n-butyl methacrylate 58.1 section, the t-butyl methacrylate 6.9 section, and the t-butyl peroctoate 4.0 section was dropped at this over 3 hours from the dropping funnel. It held at 115 degrees C after dropping termination for about 1 hour, and the t-butyl peroctoate 0.5 section was dropped, it held at 115 degrees C for about 30 minutes, and the resin solution of 65% of solid content was obtained. Number average molecular weight 6000 (Mn) [0038] Added the N-methylethanol amine 8.5 section to this after cooling, it was made to react at 120 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 2 hours, and the amine addition acrylic resin solution of about 67% of solid content was obtained.

[0039] Next, this solution is cooled to 70 degrees C, and the dibutyltin dilaurate 0.1 section is added, by making the half block diisocyanate solution of the example 1 of manufacture into solid content, from a 10.3 section dropping funnel, it applies for about 30 minutes and is dropped, and it was made to react until the peak of an isocyanate radical made it disappear by the IR spectrum.

[0040] This solution was held at 60 degrees C, after adding the block poly cyanate curing agent 21.7 section (solid content) of the example 2 of manufacture and mixing, it held at 50 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 30 minutes, and the acetic-acid 2.6 section was added, and it neutralized, it diluted with deionized water slowly, and the acrylic emulsion A of 30% of solid content was obtained. Hydroxyl value 157 mgKOH/g solid content, the SP value 10.3 of cationic acrylic resin [0041] Like the example 3 of example of manufacture 4 manufacture, the polymerization of the glycidyl methacrylate 10.0 section, the 2-hydroxypropyl methacrylate 18.0 section, the lauryl methacrylate 56.8 section, and the styrene 15.2 section was carried out, and number average molecular weight 6000 and the resin solution of 65% of solid content were obtained.

[0042] This resin was made to react with the N-methylethanol amine 5.3 section like the

example 3 of manufacture, the half block diisocyanate solid content 15.1 section of the example 1 of manufacture was added further, and it mixed with the curing agent of the example 2 of manufacture, it diluted with the deionized water after neutralization with the acetic acid, and the acrylic emulsion B of 30% of solid content was obtained. Hydroxyl value 107 mgKOH/g solid content, the SP value 9.2 of cationic acrylic resin [0043] The acrylic emulsion C of 30% of solid content was obtained like the example 3 of manufacture except having changed into the 30.2 sections in the example 3 of example of manufacture 5 manufacture by making the amount of addition of the half block diisocyanate of the example 1 of manufacture into solid content. Hydroxyl value 121 mgKOH/g solid content [0044] The methyl-isobutyl-ketone 50 section is taught to 5 opening flask equipped with example of manufacture 6 reflux condenser, an agitator, and nitrogen installation tubing, and heating maintenance is carried out under nitrogen-gas-atmosphere mind at 115 degrees C. The mixture of the 2-hydroxyethyl methacrylate 20.0 section, 2-hydroxypropyl methacrylate 21.3 section, 2-ethylhexyl methacrylate 19.1 section, N, and N-dimethylaminoethyl methacrylate 15.0 section, the lauryl methacrylate 24.9 section, and the t-butyl peroctoate 4.0 section was dropped at this over 3 hours from the dropping funnel, it held at 115 degrees C after dropping termination for about 1 hour, the t-butyl peroctoate 0.5 section was dropped, it held at 115 degrees C for about 30 minutes, and the resin solution of 65% of solid content was obtained. Number average molecular weight 6000, the SP value 10.9 [0045] This resin was made to react like the example 3 of manufacture with the half block diisocyanate solid content 10.3 section of the example 1 of manufacture, and it mixed with the curing agent of the example 2 of manufacture, and diluted with the deionized water after neutralization with the acetic acid, and the acrylic emulsion D of 30% of solid content was obtained. Hydroxyl value 140 mgKOH/g solid content [0046] The example 7 (emulsion for the examples of a comparison) of manufacture

Like the example 3 of manufacture, the polymerization of the glycidyl methacrylate 10.0 section, the 2-hydroxyethyl methacrylate 7.0 section, the methyl methacrylate 36.5 section, and the n-butyl acrylate 46.5 section was carried out, and number average molecular weight 6000 and the resin solution of 65% of solid content were obtained. [0047] Added the N-methylethanol amine 5.3 section to this resin, and it was made to react with the half block diisocyanate solid content 10.3 section like the example 3 of manufacture, mixed with the curing agent of the example 2 of manufacture, and diluted with the acetic acid with the water after neutralization, and the acrylic emulsion E of 30% of solid content was obtained. Hydroxyl value 82 mgKOH/g solid content, the SP value 10.4 of cationic acrylic resin [0048] The example 8 (emulsion for the examples of a comparison) of manufacture

Like the example 3 of manufacture, the polymerization of the glycidyl methacrylate 10.0 section, the 2-hydroxyethyl acrylate 12.0 section, the methyl acrylate 9.9 section, the methyl methacrylate 47.2 section, and the ethyl acrylate 20.9 section was carried out, and number average molecular weight 6000 and the resin solution of 65% of solid content were obtained.

[0049] It mixed with the curing agent of the example 2 of manufacture like the example 3 of manufacture, without having added the dibutyl amine 9.1 section to this solution, and adding half block diisocyanate, and diluted with the acetic acid with the water after neutralization, and the acrylic emulsion F of 30% of solid content was obtained.

Hydroxyl value 86 mg/KOH/g solid content, the SP value 11.2 of cationic acrylic resin [0050] The example 9 (emulsion for the examples of a comparison) of manufacture In the example 3 of manufacture, the acrylic emulsion G of 30% of solid content was manufactured like the example 3 of manufacture except for not adding half block diisocyanate. Hydroxyl value 179 mgKOH/g solid content [0051] The hexamethylene diisocyanate 840 section, the methyl-isobutyl-ketone 609 section, and the dibutyltin dilaurate 0.9 section were taught to 5 opening flask equipped with example of manufacture 10 reflux condenser, an agitator, a dropping funnel, and nitrogen installation tubing, and the temperature up was carried out to 50 degrees C, and the trimethylol propane 223.5 section was maintained to this so that an internal temperature might not surpass 60 degrees C, and it was gradually dropped at it. Subsequently, it maintained and the methylethyl ketoxime 435 section was dropped so that an internal temperature might not surpass 70 degrees C. It held at 70 degrees C for 1 hour until the peak of an isocyanate radical disappeared by the IR spectrum after dropping termination, and the butanol 32 section was added, it cooled, and the block isocyanate curing agent was prepared. 70% [0052] of solid content The bisphenol mold epoxy resin (EPITOTO YD[by Tohto Kasei Co., Ltd.]- 014) 950 section of weight per epoxy equivalent 950 and the methyl-isobutyl-ketone (MIBK) 237.5 section were taught, and it warmed at 100 degrees C, and was made to dissolve in the same reaction container completely independently. Added the 73%MIBK solution 73.4 section of diethylenetriamine MIBK diketimine, and the N-methylethanol amine 60.1 section to this, it was made to react at 115 degrees C for 1 hour, and the cationic epoxy resin solution was manufactured. 80.5% of resin solid content, the SP value 11.4 [0053] This cationic epoxy resin solution 832.3 section, the block poly isocyanate curing agent solution 471.4 section obtained in the top, and the n-hexyl cellosolve 65.0 section were mixed, after neutralizing in the glacial-acetic-acid 18.5 section, it diluted with the 1737.deionized water 8 section slowly, and the organic solvent was removed under reduced pressure, and solid content 36.0% of epoxy emulsion was obtained.

[0054] The example 11 (pigment-content powder paste) of manufacture

1) Preparation of the fourth class-ized agent Component Weight section Formation of the amount 2-ethylhexanol half block of solid content 320.0 304TDI (inside of MIBK) Dimethylethanolamine 87.2 87.2 lactic-acid water solutions 117.6 88.2 ethylene glycol monobutyl ether 39.2 --- [0055] According to the above-mentioned presentation, the 2-ethylhexanol half block-ization TDI was added to dimethylethanolamine at the room temperature using the suitable reaction container. Mixture generated heat and stirred this at 80 degrees C for 1 hour. The following **** and a lactic acid were prepared, abbreviation half time amount stirring of the reaction mixture was further carried out for butyl cellosolve at 65 degrees C, and the fourth class-ized agent was obtained.

[0056]

2) Preparation of the varnish for pigment-content powder Component Weight section Amount Epon 8291 of solid content 710.0 681.2 bisphenol A 289.6 Formation of a 289.62-ethyl hexanol half block 406.4 386.1TDI (inside of MIBK)

The fourth class-ized agent of 1) 496.3 421.9 deionized water 71.2 ethylene glycol monobutyl ether 1584.1 ---1 The bisphenol A mold epoxy resin, weight per epoxy equivalent 193-203, product made from the ShellChemical company [0057] According to the above-mentioned presentation, EPON829 and bisphenol A were taught to the suitable

reaction container, and it heated to 150-160 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind. Initial exothermic reaction occurred. The reaction mixture was made to react at 150-160 degrees C for about 1 hour, and, subsequently the 2-ethylhexanol half block-ization TDI was added to 120 degrees C after cooling. The reaction mixture was kept at 110-120 degrees C for about 1 hour, and, subsequently butyl cellosolve was added. Subsequently, it cooled and equalized at 85-95 degrees C, and the fourth class-ized agent of further 1 was added. Mixture was held at 85-95 degrees C until the acid number was set to 1, and the varnish for pigment-content powder was obtained. 50% [0058] of resin solid content 3) It is SANDOGURAINDOMIRU and the component mixture below a pigment-content powder paste was distributed, it ground until it became the grain size of 10micro or less, and the pigment-content powder paste was obtained.

[0059]

Component Weight section Varnish for pigment-content powder 30.0 (solid content 15.0) Deionized water 75.4 carbon black 1.8 kaolins 20.0 lead silicates 6.0 titanium dioxides 72.2 [0060] Acrylic emulsion A-G of examples 1-6 and the example 1 of a comparison - the examples 3-9 of 3 manufactures and the epoxy emulsion of the example 10 of manufacture were mixed at a rate shown in Table 1, deionized water was added, and the cation electrodeposition paint of about 20% of solid content was obtained. It was electrodeposited for 3 minutes by 200 volts so that it might become about 20 micrometers of desiccation thickness to the cold rolled sheet steel which carried out phosphoric-acid zinc processing of each coating, and it burned for 20 minutes at 180 degrees C after rinsing, the engine performance of a hardening paint film was evaluated, and the result shown in Table 2 was obtained.

[0061]

[Table 1]

表 1

成 分 (重量部)	実 施 例						比 較 例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
アクリルエマルション	A	B	C	A	A	D	E	F	G
エポキシエマルション	1308.3	1308.3	1308.3	785.3	1701.7	1308.3	261.7	1308.3	1308.3
顔料分散ペースト	1090.3	1090.3	1090.3	1527.2	763.6	1090.3	1963.6	1090.3	1090.3
脱イオン水	205.4	205.4	205.4	205.4	205.4	205.4	205.4	205.4	205.4
	1896.0	1896.4	1896.4	1982.1	1829.3	1896.0	2069.3	1896.0	1896.0

[0062]

[Table 2]

表 2

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3
特 性	Ac/Ep ¹⁾	50/50	50/50	50/50	30/70	65/35	50/50	10/90	50/50	50/50
	Ac/Ep ²⁾	56/44	56/44	56/44	35/65	70/30	56/44	12/88	56/44	56/44
	SP差	1.1	2.2	1.1	1.1	1.1	0.5	1.0	0.2	1.1
	OHV	157	107	121	157	157	140	82	86	179
	硬化反応基 ³⁾	1.3	2.0	4.0	1.3	1.3	1.3	1.3	0	0
テ ス ト 結 果	SWM400H ⁴⁾	80%	85%	80%	60%	90%	70%	10%	20%	75%
	SDT ⁵⁾	1.5mm	1.5mm	1.5mm	1.0mm	2.0mm	1.5mm	1.5mm	3.0mm	1.5mm
	上塗ゴバン目密着 ⁶⁾	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	0/100	50/100	100/100
	MIBKラビング ⁷⁾	○	○	○	○	○	○	○	×	×
	NSIC ⁸⁾	38	40	43	50	35	45	52	20	10

[0063] 1) Number of addition 4 color card of the half block isocyanate radical per resin solid content weight ratio 3 cationic acrylic resin 1 molecule in each emulsion except resin solid content weight ratio 2 curing agent in each emulsion containing a curing agent was attached in the sunshine weatherometer, 60-degree gross after a 400-hour exposure was measured, and it asked for the retention of an initial 60-degree gross.

5) Put in the cross cut which reaches a base with a knife with a color card, and it is JIS. The maximum width of the exfoliation section which performed the salt spray test (5% brine, 55 degrees C) for 240 hours according to K5400, and exfoliated from cut section both sides with adhesive tape.

6) Spray painting of the alkyd system top coat (ORUGA selection silver by Nippon Paint Co., Ltd.) was carried out to 25-30 micrometers of desiccation thickness on the hardening electrodeposition paint film of about 20 micrometers of thickness, 100 1mmx1mm grids were made to the paint film which burns for 140 degree-Cx 20 minutes, and is obtained, adhesive tape was adhered to the front face, and the number of the grids which remained in the painted surface after exfoliating rapidly was recorded.

7) 10 round-trip ***** and the appearance after desiccation were evaluated for the paint film with the gauze into which methyl isobutyl ketone was infiltrated.

O : -- with no change x:white dotage -- after painting the metallic base coating (06 by Nippon Paint Co., Ltd. silver), and the clear coating and being burned on the hardening electrodeposition paint film of about 20 micrometers of 8 remarkable thickness, map visibility was measured with the measuring instrument (HA-NSIC by Suga Tester incorporated company) whenever [pocket type map elucidation]. Iron, and steel Vol.77, No.7, 1075 -1086 (1991) reference.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-333528

(43) 公開日 平成8年(1996)12月17日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/44	PR J		C 0 9 D 5/44	PR J
B 0 5 D 1/36			B 0 5 D 1/36	A
				B
C 0 8 G 18/58	NEK		C 0 8 G 18/58	NEK
18/70	NFD		18/70	NFD
審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 9 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-168235

(22) 出願日 平成7年(1995)6月8日

(71) 出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72) 発明者 吉田 龍生

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ
イント株式会社内

(72) 発明者 白川 信介

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ
イント株式会社内

(72) 発明者 村上 良一

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ
イント株式会社内

(74) 代理人 弁理士 赤岡 進夫 (外1名)

(54) 【発明の名称】 複層塗膜形成カチオン電着塗料組成物

(57) 【要約】

【目的】 金属素地側に耐食性にすぐれたエポキシ系カチオン樹脂に富む層が形成され、表面側に耐候性に富むアクリル系カチオン樹脂に富む層が形成されるように、二層に分離するカチオン電着塗料組成物を提供する。

【構成】 (a) アミン変性エポキシ系カチオン樹脂、(b) アミン変性エポキシ系カチオン樹脂より少なくとも0.5低い溶解度パラメーターを有するカチオン性アクリル樹脂へハーフブロックジイソシアネートを付加して得られるヒドロキシル価100~200の自己架橋性アクリル系カチオン樹脂、および(c) ブロックポリイソシアネート硬化剤を、中和剤を含む水性媒体に分散してなるカチオン電着塗料組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(a)アミン変性エポキシ系カチオン樹脂、

(b)前記アミン変性エポキシ系カチオン樹脂より少なくとも0.5低い溶解性パラメーターを有するカチオン性アクリル樹脂へハーフブロックジイソシアネート化合物を付加してブロックイソシアネート基を導入したヒドロキシル価100~200の自己架橋性アクリル系カチオン樹脂、および

(c)ブロックポリイソシアネート硬化剤

を中和剤を含む水性媒体中に分散してなり、前記(a)成分と(b)成分の固形分重量比が80:20~30:70であることを特徴とするカチオン電着塗料組成物。

【請求項2】前記(b)成分は、オキシラン環含有アクリル樹脂へ(i)アミンによるオキシラン環の開環によるアミノ基の導入、および(ii)ハーフブロックイソシアネート化合物との付加反応によるブロックイソシアネート基の導入を任意の順序で行って得られる自己架橋性アクリル系カチオン樹脂である請求項1の組成物。

【請求項3】前記(b)成分は、アミノ基含有アクリルモノマーおよびヒドロキシル基含有アクリルモノマーを含んでいるアクリル樹脂へハーフブロックイソシアネート化合物との反応によってブロックイソシアネート基を付加して得られる自己架橋性アクリル系カチオン樹脂である請求項1の組成物。

【請求項4】前記(a)成分および(b)成分の合計固形分100重量部あたり、(c)成分を固形分として10ないし100重量部含んでいる請求項1ないし3のいずれかの組成物。

【請求項5】被塗物上に請求項1ないし4のいずれかの電着塗料組成物を塗装、焼付した後、その上に溶剤形塗料、粉体塗料または水性塗料を塗装、焼付けることを特徴とする塗装方法。

【請求項6】被塗物に請求項1ないし4のいずれかの電着塗料組成物を塗装した後、その上にウェットオンウェットで溶剤形塗料、粉体塗料または水性塗料を塗装し、全体を同時に焼付けすることを特徴とする塗装方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明の背景

本発明は、カチオン電着塗料組成物、特に耐食性と耐候性にすぐれたカチオン電着塗料組成物に関する。

【0002】カチオン電着塗料に使用される基体樹脂としては、アミン変性エポキシ樹脂、アミン変性アクリル樹脂などが知られており、そのうちアミン変性エポキシ樹脂は耐食性にすぐれ、アミン変性アクリル樹脂は耐候性にすぐれているので、これらの性能が要求される用途に応じて使い分けられる。単独で両方の性能にすぐれた基体樹脂は知られていないので、耐食性および耐候性の両方が要求される分野では、エポキシ系およびアクリル系のカチオン樹脂をブレンドして用いるほかはなかつ

た。しかしながら当然のことながら、均一なブレンド系の耐食性および耐候性は、それぞれエポキシ系カチオン樹脂およびアクリル系カチオン樹脂を単独で使用した場合に及ばない。

【0003】そこで電着塗装後焼付時に、金属素地側に耐食性にすぐれたエポキシ系カチオン樹脂に富む層が形成され、表面側に耐候性にすぐれたアクリル系カチオン樹脂に富む層が形成されるように、二層に分離するブレンド組成物が提案されている。このようなエポキシ/アクリルブレンド系カチオン電着塗料組成物は、例えば以下の先行文献に開示されている。

【0004】特開昭62-174277

特開昭63-51470

特開平2-33069

特開平2-160876

【0005】これら先行技術においてエポキシ系カチオン樹脂とブレンドされるアクリル系カチオン樹脂は、非自己架橋性か、または非イオン性である。これらのブレンド系は、二層に分離した時エポキシ樹脂に富む層に相対的に多く移行するブロックポリイソシアネートによって架橋、硬化するので、アクリル樹脂が自己架橋性でなければアクリル樹脂に富む層の架橋密度が不満足になり易い。そのため電着塗膜の上に溶剤型塗料を上塗りした時、上塗り塗料に含まれる溶剤によって電着塗膜が侵され、すぐれた外観を有する塗装仕上げが得られない。

【0006】非イオン性アクリル樹脂をブレンドした系にあっては、アクリル樹脂自体が電荷を持たないので満足な耐候性が得られるのに十分な量をブレンドすることができない。

【0007】一般にこれらエポキシ/アクリルブレンド系カチオン電着塗料は、主として電着塗料層の下塗り層の上に直接上塗り層が施される2コート仕上げに使用されるので、上塗り層との密着性が肝要である。ところが、ブレンドがそれぞれの成分に富む二層に分離する性能と、分離したアクリル成分に富む表面層の上塗り層との密着性は両立し難い。先行技術のエポキシ/アクリルブレンド系はいずれもこの問題を解決していない。

【0008】本発明の開示

従って本発明の課題は、先行技術によるエポキシ/アクリルブレンド系カチオン電着塗料組成物の欠点を解消ないし軽減することである。

【0009】このため本発明は、

(a)アミン変性エポキシ系カチオン樹脂、(b)自己架橋性アクリル系カチオン樹脂および

(c)ブロックポリイソシアネート硬化剤

を中和剤を含む水性媒体中に分散してなるカチオン電着塗料組成物を提供する。本発明によれば、前記自己架橋性アクリル系カチオン樹脂は、カチオン性アクリル樹脂へハーフブロックジイソシアネート化合物との付加反応によってブロックイソシアネート基を導入することによ

って得ることができる。

【0010】本発明によれば、(b)成分の出発樹脂であるカチオン性アクリル樹脂は、前記(a)成分のエポキシ系カチオン樹脂よりも少なくとも0.5、好ましくは0.5~2.0低い溶解性パラメーター(SP)値を有する。これにより、(a)成分および(b)成分のブレンド系がそれぞれの成分に富む二層に分離する性能が高まる。

【0011】さらに本発明によれば、前記(b)成分の樹脂は、100~200のヒドロキシル価を有する。これにより塗膜が(a)成分および(b)成分に富む二層へ分離する性能と、分離した(b)成分に富む表面層の上塗り塗料への密着性が両立可能となる。さらにこの樹脂の比較的高いヒドロキシル価はブロックポリイソシアネート硬化剤との架橋点を提供し、自己架橋性の付与と組合せて(b)成分に富む表面層の架橋密度を向上させるのに役立つ。

【0012】本発明の組成物は、(a)成分のエポキシ系カチオン樹脂と、(b)成分の自己架橋性アクリル系カチオン樹脂を、固形分重量比で、前者80~30対後20~70の割合で含んでいる。これは、(b)成分自体が電着に必要な電荷を持っておりかつ自己架橋性であるため、耐候性を満足させる割合で(b)成分をブレンドすることが可能であることを意味し、かつその場合上塗りによって外観が低下しない十分な硬化度が得られる。

【0013】好ましい実施態様の説明

(a)成分

アミン変性エポキシ系カチオン樹脂はカチオン電着塗料の分野では周知である。一般にこれらは分子内に複数のエポキシ基を有する樹脂のエポキシ環を1級アミン、2級アミンまたは3級アミン酸塩との反応によって開環して製造される。出発樹脂の典型例は、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等の多環式フェノール化合物のエピクロルヒドリンとの反応生成物であるポリフェノールポリグリシジルエーテル型エポキシ樹脂である。

【0014】出発樹脂はアミンによるエポキシ環の開環反応の前に、2官能のポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ビスフェノール類、2塩基性カルボン酸等を使用して鎖延長して用いることができる。またジイソシアネート化合物と直接、またはそれをメタノール、エタノール等の低級アルコールでブロックして得られるビスウレタンとの反応によりオキサゾリドン環含有エポキシ樹脂を生成させた後、アミン類と反応させてもよい。本出願人の特開平5-306327参照。また出発樹脂は、アミンとの反応の前に、分子量またはアミン当量の調節、熱フロー性の改善等を目的として、一部のエポキシ環に対して2-エチルヘキサノール、ノニルフ

ェノール、エチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテルのようなモノヒドロキシ化合物を付加して用いることもできる。

【0015】次に鎖延長および/またはモノヒドロキシ化合物で変性した樹脂を含む出発物質は、アミンとの反応によってエポキシ環を開環し、アミノ基が導入される。使用し得るアミンの例は、ブチルアミン、オクチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、メチルブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、トリエチルアミン酸塩、N,N-ジメチルエタノールアミン酸塩などの1級、2級または3級アミン酸塩である。アミノエチルエタノールアミンメチルイソブチルケチミンのようなケチミンブロック1級アミノ基含有2級アミンもしばしば使用される。これらのアミンは残っているエポキシ環の全部を開環するようにエポキシ環に対して少なくとも当量で反応させなければならない。

【0016】(b)成分

カチオン性アクリル樹脂は、分子内に複数のオキシラン環および複数のヒドロキシ基を含んでいるアクリル共重合体とアミンとの開環付加反応によってつくることができる。このようなアクリル重合体は、(i)グリシジル(メタ)アクリレートと、(ii)ヒドロキシル基含有アクリルモノマー、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、プラクセルFAおよびFMシリーズとして知られる2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとカプロラクトンとの付加反応生成物と、(iii)その他のアクリル系および/または非アクリル系モノマーを共重合することによって得られる。その他のアクリル系および非アクリル系モノマーの例は、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、酢酸ビニルなどである。

【0017】このオキシラン環含有アクリル樹脂は、エポキシ樹脂のオキシラン環をアミンで開環してカチオン性基を導入して(a)成分を製造するのと全く同様に、そのオキシラン環の全部を1級アミン、2級アミンまたは3級アミン酸塩との反応によって開環し、カチオン性アクリル樹脂とすることができる。

【0018】他の方法として、アミノ基を有するアクリルモノマーを他のモノマーと共重合することによって直接カチオン性アクリル樹脂をつくることことができる。この

場合は、先にオキシラン環含有アクリル樹脂の製造に用いたグリシジル(メタ)アクリレートの代りにN、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジ- α -ブチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどのアミノ基含有アクリルモノマーを使用し、これをヒドロキシル基含有アクリルモノマーおよび他のアクリル系および/または非アクリル系モノマーと共重合することによってカチオン性アクリル樹脂が直接得られる。

【0019】カチオン性アクリル樹脂は、重合体の数平均分子量が1,000~20,000、好ましくは2,000~10,000の範囲内になるように常法によって前記モノマーを共重合することによって得られる。

【0020】カチオン性アクリル樹脂は、(a)成分のSP値より少なくとも0.5、好ましくは0.5~2.0低いSP値を持たなければならない。共重合体のSP値は構成モノマーのホモポリマーのSP値と、モノマー混合物中の各構成モノマーの重量分率を基にして計算によって求めることができる。従って使用する(a)成分のSP値を実測によって知れば、所望のSP値を有するカチオン性アクリル樹脂を設計することが可能である。SP値は樹脂の極性を示す指標であり、例えば水、ヘキサノールによる濁度法を用いて測定することができる。この樹脂は相対的に低いSP値を持つように設計する必要があるため、共重合モノマーとしてホモポリマーのSP値が低いモノマー、例えば α -ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレートなどのアルキル基の炭素数が4以上のアルキル(メタ)アクリレートを使用し、樹脂のSP値を所望範囲に設計すればよい。本発明の組成物が二層に分離するためにはこの樹脂のSP値が(a)成分のSP値より少なくとも0.5低くなくてはならない。しかしSP値の差があまり大きいと上塗り密着性も低下するのでその差は2.0をこえないことが好ましい。

【0021】かくして得られたカチオン性アクリル樹脂はハーフブロックジイソシアネート化合物との付加反応によってブロックイソシアネート基が導入される。ハーフブロックジイソシアネートはジイソシアネート化合物の一方のイソシアネート基を公知のブロック剤でブロックしたものである。ジイソシアネート化合物としてはトリレンジイソシアネート(TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)などの芳香族ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族および脂環族ジイソシアネートを使用し得る。

【0022】使用し得るブロック剤はこの分野で良く知られており、 n -ブタノール、2-エチルヘキサノール、エチレングリコールモノブチルエーテル、シクロヘキサノール等の脂肪族アルコール；フェノール、ニトロフェノール、クレゾールおよびノニルフェノール等のフェノール類；ジメチルケトオキシム、メチルエチルケトオキシム、メチルイソブチルケトオキシム等のオキシム；カプロラクタム等のラクタムがある。ハーフブロックジイソシアネートはカチオン性アクリル樹脂1分子あたり少なくとも1分子付加させる。

【0023】先に述べたオキシラン環含有アクリル樹脂から出発して(b)成分を製造する場合、カチオン性基の導入とブロックイソシアネート基の導入は逆の順序、すなわち先にブロックイソシアネート基を導入し、その後カチオン性基の導入を行うこともできる。

【0024】(b)成分はヒドロキシル価が100~200の範囲でなければならない。これはモノマー混合物中のヒドロキシル基含有モノマーの重量分率から計算によってあらかじめ設計することができる。ヒドロキシル価がこの範囲に達しなければ上塗り密着性が不満足であり、反対にこの範囲を上廻ると耐水性が不満足になる。

【0025】先に引用した先行技術によるエポキシ/アクリル系カチオン樹脂ブレンドを含むカチオン電着塗料組成物では、カチオン性基を導入し、かつハーフブロックイソシアネートを付加したカチオン性アクリル樹脂をブレンドしていない。本発明の(b)成分は自己架橋性であるため二層に分離した後のアクリル樹脂表面層の硬化が満足に行われ、またそれ自身電着に必要な電荷を持っているので満足な耐候性が得られるような高割合でブレンドすることが可能になる。

【0026】(c)成分
塗料分野においてブロックイソシアネート化合物は外部架橋剤として広く使用されている。これらは先にハーフブロックイソシアネート化合物に関して述べたジイソシアネート化合物のみならず、それらのトリメチロールプロパン付加体および三量体のような3官能以上のポリイソシアネート化合物を先に述べた公知のブロック剤でブロックしたものである。ただしハーフブロックジイソシアネートと異なり、すべてのイソシアネート基をブロックしなければならない。

【0027】塗料組成物
本発明の塗料組成物は、(a)成分と(b)成分とを、固形分重量比で80:20ないし30:70の割合で含むのが良い。この範囲において耐食性と耐候性の良好なバランスが達成される。塗料化は、(a)成分および(b)成分を(c)成分と共に別々に中和剤を含む水性媒体中に分散もしくは乳化し、その後ブレンドしても良いし、または(a)成分と、(b)成分と、(c)成分とを同時に中和剤を含む水性媒体中に分散もしくは乳化しても良い。

【0028】中和剤は塩酸、硝酸、リン酸、ギ酸、酢酸、乳酸、スルファミン酸、アセチルグリシン等の無機

酸または有機酸である。水性媒体は水か、水と有機溶剤との混合物である。使用しうる溶剤の例としては炭化水素類（例えば、キシレンまたはトルエン）、アルコール類（例えば、メチルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソプロピルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール）、エーテル類（例えば、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル）、ケトン類（例えば、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、アセチルアセトン）、エステル類（例えば、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート）またはそれらの混合物が挙げられる。

【0029】ブロックポリイソシアネート硬化剤の量は、硬化時に樹脂中のヒドロキシル基の官能基と反応して良好な硬化塗膜を与えるのに十分でなければならず、一般に（a）成分と（b）成分の合計固形分100重量部あたり10～100重量部が使用される。中和剤の量は樹脂中のアミノ基の少なくとも20%、好ましくは30～60%を中和するのに足りる量である。

【0030】塗料は、ジブチルスズジラウレート、酢酸スズのようなウレタン開裂触媒を含むことができる。その量はブロックポリイソシアネート硬化剤の0.1～5重量%が通常である。

【0031】塗料はさらに、二酸化チタン、カーボンブラック、ベンガラ等の着色顔料、塩基性ケイ酸鉛、リンモリブデン酸アルミ等の防錆顔料、カオリン、クレイ、タルク等の体質顔料のほか、界面活性剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などの慣用の塗料用添加剤を含むことができる。

【0032】電着は、塗料の不揮発分を15～25%程度に調節し、被塗物を陰極とし、浴温15～35℃、負荷電圧100～400Vの条件で乾燥膜厚10～50μm、好ましくは20～40μmに電着し、その後100～200℃、好ましくは140～180℃にて10～30分間焼付けることによって行うことができる。その後電着塗膜の上に上塗りし、常法によって焼付けることにより、密着性および外観にすぐれた2コート仕上げが得られる。この方法は2コート2ベーク塗装方法であるが、焼付前の電着塗膜上にウェットオンウェットで上塗り塗料を塗装し、両者を同時に焼付けする2コート1ベーク塗装方法も可能である。

【0033】上塗り塗料としては通常の上塗り塗料を使用でき、例えばアクリル樹脂、アルキッド樹脂またはポリエステル樹脂とメラミン樹脂の組合せからなるアミノプラスト硬化型塗料、酸-エポキシ硬化型塗料、一液型

ウレタン塗料およびシラノール硬化型塗料などが用いられる。塗料の形態は、溶剤形、水性形または粉体形のいずれでもよい。また上塗り塗料を塗装する前に、必要に応じて耐チップ性能等を付与するための塗料を前もって塗装してもよい。

【0034】以下に製造例、実施例および比較例により本発明を例証する。これらにおいて部および%は特記しない限り重量基準による。

【0035】製造例1

還流冷却器、攪拌機、滴下ロートを備えた5つ口フラスコに、メチルイソブチルケトン187.2部およびヘキサメチレンジイソシアネート168部を仕込み、窒素雰囲気下50℃に加熱保持した。これへジブチルスズジラウレート0.5部を加え、メチルエチルケトオキシム113.1部を滴下ロートから約30分かけて滴下し、滴下終了後同温度で約1時間反応させ、冷却し、NCO当量402のハーフブロックジイソシアネート溶液を得た。固形分60%

【0036】製造例2

還流冷却器、攪拌機、滴下ロートおよび窒素導入管を備えた5つ口フラスコに、ヘキサメチレンジイソシアネート三量体（コロネートEH）199.1部とメチルイソブチルケトン31.6部を仕込み、窒素雰囲気下40℃に加熱保持した。これへジブチルスズジラウレート0.2部を加え、さらにメチルエチルケトオキシム87.0部を滴下ロートより2時間かけて滴下し、滴下終了後IRスペクトルによりイソシアネート基のピークが消失するまで70℃で反応させた。反応終了後メチルイソブチルケトン38.1部およびブタノール1.6部を加え冷却し、固形分80%のブロックポリイソシアネート硬化剤を得た。

【0037】製造例3

還流冷却器、攪拌機、滴下ロートおよび窒素導入管を備えた5つ口フラスコに、メチルイソブチルケトン56.3部を仕込み、窒素雰囲気下115℃に加熱保持する。これへ、グリシジルメタクリレート16.0部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート4.2部、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート14.8部、*n*-ブチルメタクリレート58.1部、*t*-ブチルメタクリレート6.9部、および*t*-ブチルパーオクトエート4.0部の混合物を滴下ロートから3時間かけて滴下した。滴下終了後115℃に約1時間保持し、*t*-ブチルパーオクトエート0.5部を滴下し、115℃で約30分保持し、固形分65%の樹脂溶液を得た。数平均分子量（*M_n*）6000

【0038】冷却後これへ*N*-メチルエタノールアミン8.5部を加え、窒素雰囲気下120℃で2時間反応させ、固形分約67%のアミン付加アクリル樹脂溶液を得た。

【0039】次にこの溶液を70℃へ冷却し、ジブチル

スズジラウレート0.1部を加え、製造例1のハーフブロックジイソシアネート溶液を固形分として10.3部滴下ロートより約30分間かけて滴下し、IRスペクトルでイソシアネート基のピークが消失させるまで反応させた。

【0040】この溶液を60℃に保持し、製造例2のブロックポリシアネート硬化剤21.7部(固形分)を加えて混合した後、窒素雰囲気下50℃で30分保持し、酢酸2.6部を加えて中和し、脱イオン水でゆっくり希釈して固形分30%のアクリルエマルジョンAを得た。ヒドロキシル価157mg KOH/g固形分、カチオン性アクリル樹脂のSP値10.3

【0041】製造例4

製造例3と同様にして、グリシジルメタクリレート10.0部、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート18.0部、ラウリルメタクリレート56.8部およびステレン15.2部を重合し、数平均分子量6000、固形分65%の樹脂溶液を得た。

【0042】この樹脂を製造例3と同様に、N-メチルエタノールアミン5.3部と反応させ、さらに製造例1のハーフブロックジイソシアネート固形分15.1部を付加し、製造例2の硬化剤と混合し、酢酸で中和後脱イオン水で希釈して固形分30%のアクリルエマルジョンBを得た。ヒドロキシル価107mg KOH/g固形分、カチオン性アクリル樹脂のSP値9.2

【0043】製造例5

製造例3において製造例1のハーフブロックジイソシアネートの付加量を固形分として30.2部に変更した以外は製造例3と同様にして固形分30%のアクリルエマルジョンCを得た。ヒドロキシル価121mg KOH/g固形分

【0044】製造例6

還流冷却器、攪拌機および窒素導入管を備えた5つ口フラスコにメチルイソブチルケトン50部を仕込み、窒素雰囲気下115℃に加熱保持する。これへ2-ヒドロキシエチルメタクリレート20.0部、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート21.3部、2-エチルヘキシルメタクリレート19.1部、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート15.0部、ラウリルメタクリレート24.9部、およびt-ブチルパーオクトエート4.0部の混合物を滴下ロートから3時間かけて滴下し、滴下終了後115℃にて約1時間保持し、t-ブチルパーオクトエート0.5部を滴下し、115℃で約30分保持し、固形分65%の樹脂溶液を得た。数平均分子量6000、SP値10.9

【0045】この樹脂を製造例3と同様に製造例1のハーフブロックジイソシアネート固形分10.3部と反応させ、製造例2の硬化剤と混合し、酢酸で中和後脱イオン水で希釈し、固形分30%のアクリルエマルジョンDを得た。ヒドロキシル価140mg KOH/g固形分

【0046】製造例7(比較例用エマルジョン)

製造例3と同様にして、グリシジルメタクリレート10.0部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート7.0部、メチルメタクリレート36.5部およびn-ブチルアクリレート46.5部を重合し、数平均分子量6000、固形分65%の樹脂溶液を得た。

【0047】この樹脂へN-メチルエタノールアミン5.3部を付加し、製造例3と同様にハーフブロックジイソシアネート固形分10.3部と反応させ、製造例2の硬化剤と混合し、酢酸で中和後水で希釈し、固形分30%のアクリルエマルジョンEを得た。ヒドロキシル価82mg KOH/g固形分、カチオン性アクリル樹脂のSP値10.4

【0048】製造例8(比較例用エマルジョン)

製造例3と同様にして、グリシジルメタクリレート10.0部、2-ヒドロキシエチルアクリレート12.0部、メチルアクリレート9.9部、メチルメタクリレート47.2部およびエチルアクリレート20.9部を重合し、数平均分子量6000、固形分65%の樹脂溶液を得た。

【0049】この溶液へジブチルアミン9.1部を付加し、ハーフブロックジイソシアネートを付加することなく製造例3と同様にして製造例2の硬化剤と混合し、酢酸で中和後水で希釈し、固形分30%のアクリルエマルジョンFを得た。ヒドロキシル価86mg KOH/g固形分、カチオン性アクリル樹脂のSP値11.2

【0050】製造例9(比較例用エマルジョン)

製造例3において、ハーフブロックジイソシアネートを付加しないことを除き製造例3と同様にして固形分30%のアクリルエマルジョンGを製造した。ヒドロキシル価179mg KOH/g固形分

【0051】製造例10

還流冷却器、攪拌機、滴下ロートおよび窒素導入管を備えた5つ口フラスコに、ヘキサメチレンジイソシアネート84.0部、メチルイソブチルケトン60.9部、およびジブチルスズジラウレート0.9部を仕込み、50℃へ昇温し、これへトリメチロールプロパン22.3.5部を内温が60℃をこえないように保って徐々に滴下した。次いでメチルエチルケトオキシム43.5部を内温が70℃をこえないように保って滴下した。滴下終了後IRスペクトルによりイソシアネート基のピークが消失するまで70℃に1時間保持し、ブタノール3.2部を加え、冷却し、ブロックイソシアネート硬化剤を調製した。固形分70%

【0052】別に、同様な反応容器に、エポキシ当量950のビスフェノール型エポキシ樹脂(東都化成(株)製エポトートYD-014)95.0部と、メチルイソブチルケトン(MIBK)23.7.5部を仕込み、100℃に加熱して完全に溶解させた。これへジエチレントリアミンMIBKジケチミンの73%MIBK溶液7.3.

11

4部と、N-メチルエタノールアミン60.1部を加え、115℃で1時間反応させてカチオン性エポキシ樹脂溶液を製造した。樹脂固形分80.5%、SP値11.4

【0053】このカチオン性エポキシ樹脂溶液832.3部、上で得たブロックポリイソシアネート硬化剤溶液*

1) 四級化剤の調製

成分	重量部	固形分量
2-エチルヘキサノールハーフブロック化TDI (MIBK中)	320.0	304
ジメチルエタノールアミン	87.2	87.2
乳酸水溶液	117.6	88.2
エチレングリコールモノブチルエーテル	39.2	—

【0055】上記組成に従って、適当な反応容器を用い、室温で2-エチルヘキサノールハーフブロック化TDIをジメチルエタノールアミンに加えた。混合物は発熱し、これを80℃で1時間攪拌した。次いで、乳酸を※

2) 顔料分散用ワニスの調製

成分	重量部	固形分量
エボン829 ¹	710.0	681.2
ビスフェノールA	289.6	289.6
2-エチルヘキサノールハーフブロック化TDI (MIBK中)	406.4	386.1
1) の四級化剤	496.3	421.9
脱イオン水	71.2	—
エチレングリコールモノブチルエーテル	1584.1	—

¹ ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量193~203、シェル・ケミカル・カンパニー製
【0057】上記組成に従って、EPON829およびビスフェノールAを適当な反応容器に仕込み、窒素雰囲気下150~160℃へ加熱した。初期発熱反応が起こった。反応混合物を150~160℃で約1時間反応させ、次いで、120℃へ冷却後、2-エチルヘキサノールハーフブロック化TDIを加えた。反応混合物を110~120℃に約1時間保ち、次いで、ブチルセロソル★

成分	重量部
顔料分散用ワニス	30.0 (固形分15.0)
脱イオン水	75.4
カーボンブラック	1.8
カオリン	20.0
ケイ酸鉛	6.0
二酸化チタン	72.2

【0060】実施例1~6および比較例1~3
製造例3~9のアクリルエマルジョンA~Gと、製造例10のエポキシエマルジョンとを、表1に示す割合で混合し、脱イオン水を加え、固形分約20%のカチオン電着塗料を得た。各塗料をリン酸亜鉛処理した冷延鋼板に☆

12

*471.4部、n-ヘキシルセロソルブ65.0部を混合し、氷酢酸18.5部で中和した後脱イオン水1737.8部でゆっくり希釈し、減圧下で有機溶剤を除去し、固形分36.0%のエポキシエマルジョンを得た。

【0054】製造例11 (顔料分散ペースト)

※仕込み、さらにブチルセロソルブを反応混合物を65℃で約半時間攪拌し、四級化剤を得た。

【0056】

★ブを加えた。次いで、85~95℃に冷却して均一化し、さらに1) の四級化剤を加えた。酸価が1になるまで混合物を85~95℃に保持し、顔料分散用ワニスを得た。樹脂固形分50%

【0058】3) 顔料分散ペースト

以下の成分混合物をサンドグラインドミルで分散し、粒度10μ以下になるまで粉碎して顔料分散ペーストを得た。

【0059】

☆乾燥膜厚約20μmになるように200ボルトで3分間電着し、水洗後180℃で20分間焼付けし、硬化塗膜の性能を評価し、表2に示す結果を得た。

【0061】

【表1】

表 1

14

成 分 (重量部)	実 施 例						比 較 例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
	A	B	C	A	A	D	E	F	G
アクリルエマルジョン	1308.3	1308.3	1308.3	785.3	1701.7	1308.3	261.7	1308.3	1308.3
エポキシエマルジョン	1090.3	1090.3	1090.3	1527.2	763.6	1090.3	1963.6	1090.3	1090.3
顔料分散ペースト	205.4	205.4	205.4	205.4	205.4	205.4	205.4	205.4	205.4
脱イオン水	1896.0	1896.4	1896.4	1982.1	1829.3	1896.0	2069.3	1896.0	1896.0

【0062】

* * 【表2】

表 2

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3
特 性	Ac/Ep ¹⁾	50/50	50/50	50/50	30/70	65/35	50/50	10/90	50/50	50/50
	Ac/Ep ²⁾	56/44	56/44	56/44	35/65	70/30	56/44	12/88	56/44	56/44
	SP差	1.1	2.2	1.1	1.1	1.1	0.5	1.0	0.2	1.1
	OHV	157	107	121	157	157	140	82	88	179
	硬化反応基 ³⁾	1.3	2.0	4.0	1.3	1.3	1.3	1.3	0	0
テ ス ト 結 果	SWM400H ⁴⁾	80%	85%	80%	60%	90%	70%	10%	20%	75%
	SDT ⁵⁾	1.5mm	1.5mm	1.5mm	1.0mm	2.0mm	1.5mm	1.5mm	3.0mm	1.5mm
	上塗ゴバン目密着 ⁶⁾	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	0/100	50/100	100/100
	MIBKラビング ⁷⁾	○	○	○	○	○	○	○	×	×
	NSIC ⁸⁾	38	40	43	50	35	45	52	20	10

【0063】1) 硬化剤を含む各エマルジョン中の樹脂固形分重量比

2) 硬化剤を除いた各エマルジョン中の樹脂固形分重量比

3) カチオン性アクリル樹脂1分子あたりのハーフブロックイソシアネート基の付加数

4) 塗板をサンシャインウエザオメーターへ取付け、400時間照射後60°グロスを測定し、初期60°グロスの保持率を求めた。

5) 塗板でナイフで素地に達するクロスカットを入れ、JIS K5400に準じて塩水噴霧試験(5%食塩水、55℃)を240時間行い、粘着テープによってカット部両側から剥離した剥離部の最大幅。

6) 膜厚約20μmの硬化電着塗膜上にアルキッド系上塗り塗料(日本ペイント株式会社製オルガセレクトシル※

30※バー)を乾燥膜厚25~30μmにスプレー塗装し、140℃×20分焼付けして得られる塗膜に1mm×1mmのゴバン目100個を作り、その表面に粘着テープを粘着し、急激に剥離した後の塗面に残ったゴバン目の数を記録した。

7) メチルイソブチルケトンをしみ込ませたガーゼで塗膜を10往復こすり、乾燥後外観を評価した。

○: 変化なし ×: 白ボケ著しい

8) 膜厚約20μmの硬化電着塗膜上にメタリックベース塗料(日本ペイント株式会社製06シルバー)およびクリア塗料を塗装し、焼付けた後、携帯式写像解明度測定器(スガ試験機械株式会社製HA-NSIC)により写像鮮明度を測定した。鉄と鋼Vol. 77, No. 7, 1075-1086(1991)参照。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
C08G 59/14

識別記号
NHC

庁内整理番号

FI
C08G 59/14

技術表示箇所
NHC